Beiträge

zur

Kenntnis des p-Amidobenzaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Oscar Kausch.

Dresden
Druck von Woldemar Ulrich
1897.

Beiträge

zur

Kenntnis des p-Amidobenzaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Oscar Kausch.

Dresden
Druck von Woldemar Ulrich
1897.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Ausgeführt wurde nachfolgende Arbeit im organ. chem. Laboratorium der Königlich Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. von Meyer, sowie Herrn Privatdozenten Dr. R. Walther für die mir jederzeit gern von ihnen gewährte Unterstützung meinen allerverbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Unter den aromatischen Amidoverbindungen bieten die Amidobenzaldehyde in theoretischer Hinsicht wegen ihrer beiden reaktionsfähigen Gruppen: $-NH_2$ und $-COH$ grosses Interesse. Der praktischen Ausnützung dieser Körpereigentümlichkeit stand der Umstand sehr hindernd im Wege, dass die Amidobenzaldehyde wegen der Schwierigkeit und Umständlichkeit ihrer Darstellung kostbare Ausgangsmaterialien bildeten. Immerhin wurden mit ihnen synthetische Reaktionen ausgeführt,*) namentlich auf dem Gebiet der Chinolinsynthesen.

Merkwürdigerweise sind mit diesen Amidobenzaldehyden auf einem sehr nahe liegenden Gebiet, dem der Diazoverbindungen, noch wenige Arbeiten ausgeführt worden; so konstatierte Friedländer**), dass bei der Einwirkung salpetriger Säure auf o-Amidobenzaldehyd nicht eine beständige Diazoverbindung resultiert, sondern dass bei ihrer Reaktion unter Entwickelung von Stickstoff die entsprechende Oxyverbindung erzeugt wurde; ganz analog verhielt sich bei der Diazotierung m-Amidobenzaldehyd. Über die Diazotierung des p-Amidobenzaldehyds liegen in der Litteratur noch keine Angaben vor. Es kann dieser Umstand nicht auffallend sein, da die Gewinnung des p-Nitrobenzaldehyds, gegenüber seinen Isomeren, die schwierigste war und die Nitrobenzaldehyde zur Darstellung der Amidobenzaldehyde benützt werden.

Gegenwärtig stellt nun der p-Amidobenzaldehyd ein leicht zu erlangendes Ausgangsmaterial dar, dessen Gewinnung zu gleicher Zeit einen sehr interessanten Prozess darstellt, sodass

*) Litteratur: Friedländer Be. 16,1833. Eliasberg Be. 25,1752. Friedländer Be. 15,2573. Gabriel-Herzberg Be. 16,2000. Friedländer-Göhring Be. 17,458. Tiemann u. Ludwig Be. 15,2044. Fischer Be. 15,100.

**) Be. B. 15.2573.

ein näheres Studium des Verhaltens dieses Körpers gegen salpetrige Säure und verschiedene andere Reagentien sich leicht ermöglichen liess. Die Aussicht auf interessante Produkte und Zwischenkörper lag hierbei im Bereich der Wahrscheinlichkeit, da nicht nur diese reaktionsfähige Amidogruppe, sondern die nicht minder aktive Aldehydgruppe in einem Komplex vereinigt vorliegen; freilich ergab die thatsächliche Bearbeitung nach gerade interessanten Seiten hin dadurch Schwierigkeiten, dass die Unlöslichkeit der erhaltenen Produkte eine genaue Verfolgung des Studiums mehrfach hinderte. Es wurde in nachfolgenden Versuchen nur p-Amidobenzaldehyd angewendet, doch wäre es von Interesse, die beiden anderen isomeren Verbindungen in gleicher Weise einem näheren Studium zu unterziehen.

Theoretischer Teil.

Vor allem bot der p-Amidobenzaldehyd in seiner Amidogruppe den Angriffspunkt für verschiedene Reaktionen. Die so fruchtbare Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amine musste auch bei diesem Körper die Entstehung von interessanten Diazoverbindungen erwarten lassen, obgleich die schon konstatierte Unbeständigkeit der entsprechenden o- und m-Verbindungen auch bei dem p-Derivat im Bereich der Möglichkeit lag, aber die Thatsache zeigte, dass sich eine in Lösung befindliche Diazoverbindung erzeugen lässt, welche für sich bekannten Reaktionen unterworfen werden kann, und auch zu Kombinationen und Verkuppelungen im reichsten Masse verwendbar ist.

Die Ausführung der Versuche zeigte, dass p-Amidobenzaldehyd mit Säuren bei der zur Diazotierung nötigen Temperatur nicht in Lösung zu halten ist. Die Diazotierung gelingt aber, wenn in die saure Suspension des p-Amidobenzaldehyds entweder gasförmige salpetrige Säure eingeleitet oder durch $NaNO_2$ entwickelt wird:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix} + HNO_2 + HCl = 2H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\N=N.\,Cl.\end{matrix}$$

Der Überschuss der salpetrigen Säure, der naturgemäss bei der Kombination der Diazoverbindung mit Aminen und Phenolen durchaus vermieden werden muss, wurde in der Form beseitigt, dass eine konz. wässrige Harnstofflösung vor der Kuppelung zugesetzt worden ist. So erhielt man ein gegen HNO_2 neutrales Diazosalz. Dieses ist leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen mit H_2O unter Bildung der entsprechenden Oxyverbindung; es verkuppelt sich, wie die Versuche zeigten, unter den bekannten normalen Bedingungen mit Amidobenzaldehyden,

Anilin, Toluidin, Phenolen, Oxyaldehyden usw. unter Erzeugung der Diazoamidoverbindungen und Oxyazoverbindungen: z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\N=N.\boxed{Cl}\end{matrix} + H\boxed{_2}N.C_6H_5 = HCl + C_6H_4<\begin{matrix}COH\\N=N-NH.C_6H_5\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\N=N.Cl\end{matrix} + C_6H_5-OH = HCl + C_6H_4\overset{COH}{N}=N.C_6H_4OH.$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\N=N.Cl.\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix} = HCl + C_6H_4<\begin{matrix}COH\\N=N-\end{matrix}$$

$$C_6H_3<\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}$$

Alle entstehenden Verbindungen sind gefärbte Körper, die Diazoamidoverbindungen gelb, die Oxyazoverbindungen rot.

Die so entstehenden Verkuppelungsprodukte sind wegen des Besitzes einer freien — COH Gruppe mit der an diese gebundenen Reaktionsfähigkeit noch weiterhin zu synthetischen Versuchen benutzbar. Besonders wichtig ist das Produkt aus Diazobenzaldehyd und Salicylaldehyd. (Siehe oben!)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Diaminsalzlösungen auf die Diazosalze des p-Amidobenzaldehyds konnte eine normale Verkuppelung erwartet werden in dieser Gruppe — wenigstens mit den Diaminen — bei den ersteren zwei freilich mit geringerer Wahrscheinlichkeit, andererseits konnte auch die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe zur Geltung kommen oder unter Umständen die kombinierte Wirkung beider Gruppen sich bemerkbar machen. In Wirklichkeit entstanden wohl Kombinationsprodukte sehr leicht, aber diese zeigten so grosse Empfindlichkeit, dass nach ihrer Entstehung sofortige Zersetzung eintrat, und die so erhaltenen sekundären Körper boten Schwierigkeiten in der Reingewinnung und gaben daher Analysenresultate, die keinen Einblick in die Konstitution der erhaltenen Körper gestatteten.

Die Amidogruppe bot auch noch in folgender Richtung Gelegenheit zum Studium der entsprechenden Harnstoffabkömmlinge. Es wurde versucht CS_2 einwirken zu lassen, um dann aus diesem Sulfocarbanilidkörper durch geeignete Behandlung zu einem Senföl zu gelangen, das zu gleicher Zeit

eine freie Aldehydgruppe besitzen musste. Ein solcher Körper würde wegen seiner grossen Reaktionsfähigkeit Veranlassung zu vielen synthetischen Umsetzungen gegeben haben.

Der Versuch schlug leider fehl, da wohl mit CS_2 ein Thioharnstoffderivat entstand, dieses aber total unlöslich war und auch der Zersetzung mit konz. HCl beharrlich Widerstand leistete.

Man wird wohl kaum fehl gehen, diese Unlöslichkeit und die ähnlicher Verbindungen auf die schwer lösliche Modifikation des p-Amidobenzaldehyds zurückzuführen. Dieser ist nämlich in einer leichtlöslichen und schwerlöslichen Modifikation — und zwar stets als letztere im Handelsprodukt vorhanden, da die erstgenannte bald nach ihrer Entstehung in die schwerlösliche übergeht.

Kann man nun die Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds, sowie sein Aldoxim und die Hydrazone wegen ihrer physikalischen Eigenschaften als Derivate der leicht löslichen Modifikation betrachten, so sind jedenfalls die Thioharnstoffderivate als aus der schwerlöslichen entstanden zu betrachten, eine Annahme, welche die schwere Löslichkeit dieser Verbindung erklären lässt.

Die Aldehydgruppe des p-Amidobenzaldehyds zeigt auch in dieser Verbindung ihre bekannte Reaktionsfähigkeit; Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydoxylamin sind leicht zu erhalten, unter Modifikation der Darstellung, wie im experimentellen Teil angegeben ist.

Durch diese individuell angepassten Darstellungsmethoden resultieren Hydrazone und Aldoxime unter guter Ausbeute:

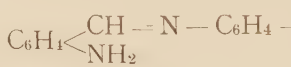
$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\\NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH=N.\,OH.\\NH_2\end{cases}$$

Diese Körper sind leichtlöslich, daher wohl Abkömmlinge des normalen, wasserlöslichen p-Amidobenzaldehyd.

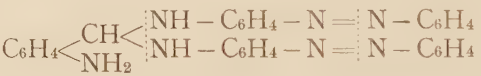
In ähnlicher Weise können Anilin und Toluidin mit p-Amidobenzaldehyd in Reaktion gebracht werden, bei dem Versuch Diamine z. B. freies Hydrazin so zu kondensieren mit dem p-Amidobenzaldehyd, dass von ersterem eine Amidgruppe

unbesetzt sein müsste, wurde nicht das erwartete Resultat erhalten, sondern es kondensierten sich beide Amidogruppen mit je einem Aldehyd

auch der Umweg, ein Amidoazobenzolderivat. des p-Amidobenzaldehyds zu erzeugen und dieses durch Reduktion in ein Monoamidobenzylidenphenylendiamin, von der Formel:



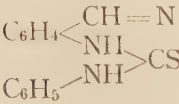
zu verwandeln, verlief insofern negativ, als sich interessanterweise 2 Mol. Amidoazobenzol mit der Aldehydgruppe kondensierten und bei der Reduktion totale Spaltung eintrat:



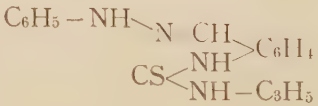
Beim Erhalten der erwarteten freien Amidogruppen wäre die Versuchsrichtung gegeben gewesen z. B. durch geeignete Mittel eine Verknüpfung der im Gesamtkomplex vorliegenden 2 kombinierten Moleküle zu erreichen.

Im ähnlichen Sinne wurde der Versuch angestellt, aus dem Oxim und Hydrazon des Amidobenzaldehyds durch Einwirkung von CS_2 oder von Acetessigester Ringschlüsse zu erreichen; mit CS_2 entstand eine normale Verbindung, mit Acetessigester gelang der Ringschluss mit dem Phenylhydrazon.

Mit diesen Aldehydderivaten wurde dann fernerhin die Einwirkung von Senfölen auf dieselben studiert und hierbei sowohl mit Phenyl – als auch mit Allylsenföl leicht die erwarteten Produkte:



und



erhalten.

Der Phenylsenfölkörper wurde auch mit HCl behandelt, um eine Abspaltung von Amin und die Bildung von Senföl zu erzielen. Die Senfölbildung würde allerdings doppelsinnig verlaufen sein unter komplexer Zersetzung; nachweisbar war nur freies Anilin und kein Phenylsenföl, zurückblieb ein gelbliches unlösliches Produkt.

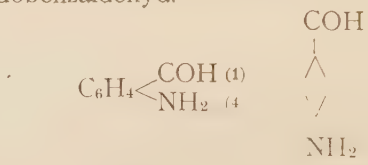
Dasselbe Produkt, vorausgesetzt, dass keine tiefere Spaltung eingetreten war, müsste erhalten werden aus Phenylsenföl und p-Amidobenzaldehyd, aber beide reagieren nicht auf einander, welcher Umstand freilich selbstverständlich ist, wenn die unlösliche Modifikation des Ausgangsmaterials die vermutete Konstitution, cf. unter Ausgangsmaterial, experimenteller Teil, besitzt. Im Widerspruch hiermit steht freilich der Eintritt der Reaktion mit CS_2 und p-Amidobenzaldehyd, welche zu einem unlöslichen Produkte führte.

Vom Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyds lässt sich nach Belieben eine Mono- oder Diacetylverbindung erzeugen, die erstere entsteht glatt beim Schmelzen des Hydrazons mit Acetamid, eine Methode der Acetylierung, die wegen der Einfachheit der Ausführung und der Isolierung des Derivats als empfehlenswert erscheint, das Diacetylderivat ist erhältlich beim Erhitzen des Hydrazons mit Essigsäureanhydrid.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial:

p-Amidobenzaldehyd.



Der p-Amidobenzaldehyd, welcher neben seiner technischen Gewinnung dargestellt wird sowohl durch Reduktion des p-Nitrobenzaldehyds, als auch durch Behandeln des p-Amidobenzaldoxims mit Säuren, ist eine wenig beständige Verbindung, da er sich leicht in eine andere Modifikation umlagert.

Nach Gabriel Herzberg krystallisiert der durch Behandeln des p-Amidobenzaldoxims mit Säuren erhaltene p-Amidobenzaldehyd aus Wasser in gelben Blättchen mit dem Sm. 71°. Diese lösliche Modifikation geht nach kurzer Zeit über in die unlösliche unter Verlust des Schmelzpunktes. Diese Verbindung, welche den folgenden Versuchen zu Grunde lag, ist mit Ausnahme des Eisessigs in allen Solventien in der Kälte unlöslich. Von Mineralsäuren wird dieser p-Amidobenzaldehyd zwar nach längerem Kochen gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus.

Obige Eigenschaften lassen die Annahme, dass diese unlösliche Modifikation ein Kondensationsprodukt zweier Moleküle p-Amidobenzaldehyd, entstanden durch Austritt von $2\,H_2O$ sei, erklärlich erscheinen.

Bei der Teilnahme des so gebildeten Produktes an den verschiedenen Reaktionen müsste sodann erst eine Spaltung, unter Wasseraufnahme, in die ursprünglichen 2 Aldehydmoleküle eintreten.

Ferner kann auch die Möglichkeit vorliegen, dass wir in dieser unlöslichen Modifikation ein Polymeres des p-Amidobenzaldehyds vor uns haben.

Gegenwärtig liefert die Technik diese Verbindung in grösserem Massstabe und zu niedrigem Preise.

---

p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases}$$

Phenylhydrazin wirkt auf p-Amidobenzaldehyd unter Bildung des Phenylhydrazons ein. Bei dieser Reaktion tritt das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit den 2 Wasserstoffatomen der Amidgruppe des Phenylhydrazins unter Bildung von H_2O aus, das Stickstoffatom sättigt seine beiden frei gewordenen Affinitäten gegen diejenigen des, sich in gleicher Lage befindlichen, Kohlenstoffatoms der Aldehydgruppe:

$$C_6H_4\begin{cases}C\begin{cases}O\ (1)\\ H\end{cases}\\ NH_2\ (4)\end{cases} + H_2\,N-NH.\,C_6H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases}$$

Ausführung:

20 gr (1 Mol.) p-Amidobenzaldehyd werden fein pulverisiert und sodann auf dem Wasserbade mit ca. 50 gr Eisessig und 150 gr Alkohol zur Lösung gebracht. Hierauf setzt man portionsweise ein Mol. Phenylhydrazin, im Überschuss, ca. 26 gr, unter öfterem Umschütteln zu, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflusskühler und filtriert sodann die heisse Lösung durch einen Heisswassertrichter.

Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe, glänzende Blättchen, das gebildete p-Amidobenzylidenphenylhydrazon ab. Dieselben werden durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Tierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Sm. 175°. Unlöslich in H_2O und Ligroin, löslich in Mineralsäuren, Eisessig, Alkohol und Benzol. Stark basisch.

Analyse: M. G. 211.

Berechnet:	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 73,93 %	74,22 %	—
H = 6,16 %	6,28 %	—
N = 19,90 %	—	20,01 %
99,99 %		

$0{,}_{0801}$ gr S. gab $0{,}_{2180}$ gr CO_2 und $0{,}_{0453}$ gr H_2O
$0{,}_{1200}$ gr S. gab bei 12° C und 753 mm $20{,}_5$ ccm N.

Dasselbe Produkt erhält man durch Fällen der Base aus dem, in Lösung befindlichen, essigsaurem p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit Alkalien. Dieses Salz stellt man dar durch Erhitzen des p-Amidobenzaldehyd mit Eisessig unter allmählichem Zugeben von Phenylhydrazin. Interessant ist die Darstellungsweise des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons nach R. Walther*) durch Reduktion des p-Nitrobenzylidenphenylhydrazons mit Phenylhydrazin unter Druck.

Mono- und Diacetylverbindung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons.

Zur näheren Charakterisierung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons wurden Versuche auf Darstellung seiner Monoacetylverbindung angestellt. Dieselben führten bei Anwendung von Eisessig, nach Analogie der Darstellung des Acetanilids, nicht zu gewünschtem Resultate, während bei Anwendung von Essigsäureanhydrid die Bildung der Diacetylverbindung herbeigeführt wurde. Erst das Eintragen des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons in schmelzendes Acetamid liess die Monoacetylverbindung entstehen.

Gang der Reaktionen:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>O =$$

$$H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH-N-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}\overset{\displaystyle CO}{\overset{|}{\underset{|}{}}}-C_6H_5\ (1)\\ NH=CO-CH_3\ (4)\end{cases}$$

und:

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases} + NH_2.\,CO.\,CH_3 =$$

$$NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ NH-CO.\,CH_3\ (4)\end{cases}$$

*) Journal für praktische Chemie [2] 53,433.

Ausführung:

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon werden mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt, es resultierte eine, in der Kälte sich zur Syrupskonsistenz eindickende Flüssigkeit von dunkelbrauner Färbung. Diese Flüssigkeit wurde zum Zweck der Verflüchtigung etwa sich bildender Essigsäure als Essigäther längere Zeit mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade digeriert.

Beim Erkalten schied sich die Diacetylverbindung in Form gelblicher Nadeln aus, welche aus 20 % Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln vom Sm. 211° zeigten.

Analyse:

Berechnet für Monoacetylverbindung:

C =	71,14 %
H =	5,92 %
N	16,60 %
O	6,32 %
	99,98 %

Berechnet für Diacetylverbindung:

	Gef. 1.	Gef. 2.
N = 14,23 %	14,35 %	14,39 %

0,0684 gr S gab bei 23° C und 748 mm 8,9 ccm N.
0,1150 gr S gab bei 18° C und 754 mm 14,5 ccm N.

Diese Analysenresultate beweisen die Entstehung der Diacetylverbindung.

Um zur Monoacetylverbindung des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons zu gelangen, wurde 1 Mol. des Letzteren mit 1 Mol. Acetamid — im Überschuss — zusammen erhitzt. Nach dem Schmelzen des Gemisches wurde dasselbe bis zur Siedetemperatur gebracht. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Mit Tierkohle in Alkohollösung gekocht, krystallisierte die Acetylverbindung in gelben Blättchen Sm. 155°. Unlöslich in H_2O.

Analyse:

Gef. 1.	Gef. 2.
C = 70,76 %	—
H = 6,21 %	—
N = —	16,91 %

0,1225 gr S gab 0,3175 gr CO_2 und 0,0685 gr H_2O.
0,2280 gr S gab bei 12° und 753 mm 32,9 ccm N.

Benzoylirtes p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit 1 Mol. Benzoësäure innig gemischt und geschmolzen, ergab das aus Alkohol in gelben Bättchen krystallisierende, benzoylierte p-Amidobenzylidenphenylhydrazon Sm. 159—160°.

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.C_6H_5\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{cases} + C_6H_5CO\overline{OH} - H_2O +$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH=N-NH.C_6H_5\\ NH.CO.C_6H_5\end{cases}$$

Analyse:

Berechnet:	Gef.
N = 13,33 %	13,45 %

0,1009 gr S. gab bei 22° und 751 mm 12,2 ccm N.

Einwirkung aromatischer Aldehyde auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Lässt man auf das p-Amidobenzylidenphenylhydrazon aromatische Aldehyde einwirken, so reagieren dieselben ebenfalls unter Austritt von Wasser, und ist die Bindung des Stickstoffatoms der Amidogruppe vom p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe des betreffenden, angewendeten Aldehyds analog derjenigen des Stickstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe des ursprünglichen p-Amidobenzaldehyds, sodass wir in den entstandenen Verbindungen den Atomkomplex:

$$-CH=N-$$

zweimal enthalten haben.

a) Einwirkung von Benzaldehyd auf p-Amidobenzyliden-phenylhydrazon.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\ N\,\underline{H_2}\end{matrix} + C\boxed{O}H.\,C_6H_5 = H_2O$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\ N=CH.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Ausführung:

3 gr (1 Mol.) p-Amidobenzylidenphenylhydrazon werden mit 1 gr (1 Mol.) Benzaldehyd unter Zugabe von wenig Alkohol verrührt und auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang erhitzt. Der gelbe Krystallbrei wird nach dem Erkalten mit Benzol erhitzt, worin derselbe leicht löslich ist, filtriert und mit Ligroin ausgefällt.

Aus einer Mischung von Benzol mit wenig Ligroin krystallisiert die Verbindung in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln. Sm. 140°. Unlöslich in H_2O.

M. G. 299.

Analyse:

	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 80,26 %	80,40 %	—
H = 5,68 %	5,92 %	—
N = 14,04 %	—	14,14 %
99,98 %		

0,1121 gr S gab 0,3305 CO_2 und 0,0598 gr H_2O

0,0939 gr S gab bei 12° und 753 mm 11,2 ccm N.

b) Einwirkung von Salicylaldehyd auf p-Amidobenzaldehyd-phenylhydrazon.

Analog der Einwirkung von Benzaldehyd verläuft die Reaktion mit Salicylaldehyd:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\ (1)\\ N\boxed{H_2}\ (4)\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}C\boxed{O}H\ (1)\\ OH\ (2)\end{matrix} =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\ N=CH.\,C_6H_4.\,OH\end{matrix} + H_2O.$$

Das erhaltene Produkt ist ein aus Alkohol in roten, schön goldglänzenden Blättchen krystallisierender Körper S. 173–174°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in H_2O.

Analyse:

	M. G. 315.	
	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 76,19 %	76,22 %	–
H 5,39 %	5,29 %	
N = 13,33 %	—	13,38 %
O – 5,07 %	—	
99,98 %		

0,1456 gr S gab 0,4070 gr CO_2 und 0,0695 gr H_2O
0,099 gr S gab bei 22° und 757 mm 11,8 ccm N.

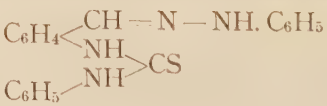
In gleicher Weise werden sich andere, substituierte Aldehyde mit p-Amidobenzylidenphenylhydrazon kondensieren lassen.

Einwirkung der Senföle auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Erhitzt man irgend ein Senföl mit p-Amidobenzylidenphenylhydrazon, so bilden sich, indem Wanderung des einen Wasserstoffatomes der Amidgruppe im Momente des Zusammentretens der beiden Komponenten eintritt, Abkömmlinge des Thioharnstoffes.

Ausgeführt wurden diese Derivatbildungen mit Phenyl- und Allyl-senföl.

p-Benzylidenphenylhydrazonsulfcarbanil.



Ausführung:

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wird in Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und zu der Lösung 1 Mol. Phenylsenföl hinzugegeben. Es scheidet sich ein hellroter Körper aus, der, unlöslich in Alkohol, mit diesem längere Zeit ausgekocht eine gelbl. weisse, mikrokrystallinische Masse ergiebt. Sm. 220–221°.

Analyse: M. G. 346.

	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 69,87 %	—	—
H = 5,20 %	—	—
S = 9,24 %	9,60 %	—
N = 16,18 %	—	16,27 %
99,99 %		

0,1041 gr S gab 0,0730 gr $BaSO_4$

0,0874 gr S gab bei 21° und 750 mm 12,8 ccm N.

Die Reaktion verlief nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5.N:C:S =$$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\rangle CS$$
$$C_6H_5\text{—}NH$$

p-Benzylidenphenylhydrazonallylsulfharnstoff.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon, in Eisessiglösung mit 1 Mol. Allylsenföl auf dem Wasserbade versetzt, scheidet nach geraumer Zeit einen dunkelroten, mikrokrystallinen Körper ab, der, unlöslich in H_2O, aus Alkohol in gelbl. weissen Blättchen krystallisiert. Sm. 136°.

Analyse:

Berechnet:	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 65,80 %	—	—
H = 5,80 %	—	—
N = 18,06 %	—	18,22 %
S = 10,32 %	10,00 %	—
99,98 %		

0,0890 gab 0,05550 gr $BaSO_4$

0,1105 gr S gab bei 22° und 755 mm B. 18 ccm N.

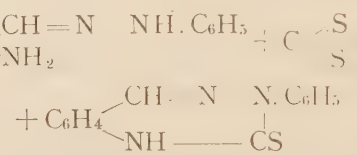
Reaktionsgleichung:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_3H_5N:C:S =$$

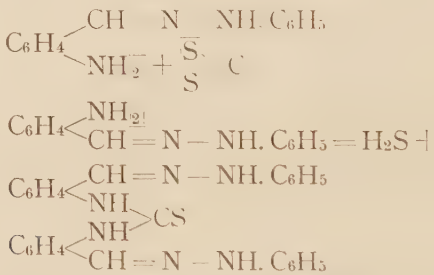
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH=N-NH.\,C_6H_5\\NH\end{matrix}\rangle CS$$
$$C_3H_5\text{—}NH$$

Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon.

Ähnlich der Einwirkung der Senföle auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon gestaltet sich diejenige von Schwefelkohlenstoff auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon. Der Theorie nach möglich sind zwei Fälle, nämlich einerseits der Fall der Ringbildung innerhalb eines Moleküles nach der Formel:



bei welcher das eine Wasserstoffatom der Amidgruppe und das noch restierende bewegliche Wasserstoffatom des ursprünglichen Hydrazins unter Bildung von H_2S austreten müssten; andererseits erfolgt der Eingriff des CS_2 in 2 Moleküle des p-Amidobenzylidenphenylhydrazons unter Entnahme der zwei nötigen Wasserstoffatome aus den beiden, dann zur Verfügung stehenden Amidgruppen:



Die Ausführung der Ansätze ergab nach den Analysenresultaten, dass der zweite Fall eingetreten war; ein nochmaliger Versuch führte zu einem leider durch Unlöslichkeit ausgezeichneten Körper.

Ausführung:

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wird fein gepulvert, in einem vorher getrockneten Einschlussrohr mit 1 Mol. CS_2 während der Dauer von 5 Stunden auf 80–100° erhitzt*),

*) Ein blosses Erhitzen und Kochen mit CS_2 am Rückflusskühler ergab kein Resultat, da das CS_2 nicht in Reaktion getreten war.

es resultiert sodann ein in den gewöhnlichen Solventien unlöslicher Körper, welcher aus Pyridin umkrystallisiert werden musste. Gelbl. Nadeln Sm. 220°.

Analyse:

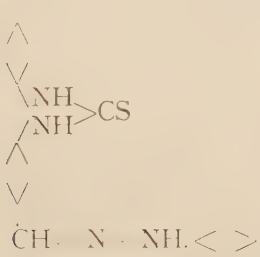
0,1608 gr S gab 0,01074 gr S.

0,1108 gr S gab 0,2830 gr CO_2 und 0,0513 gr H_2O.

M. G. 253. Berechnet auf Ringbildung innerhalb des Moleküles.	M. G. 465. Berechnet auf Fall 2.	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 66,40 %	C = 69,95 %	C = 69,65 %	—
H = 4,34 %	H = 5,16 %	H = 5,14 %	—
N = 16,62 %	N = 18,07 %	N = —	—
S = 12,64 %	S = 6,88 %	S = —	6,67 %
100,00 %	100,06 %		

Diese gefundenen Werte weisen mit ziemlicher Sicherheit darauf hin, dass in dem erhaltenen Produkte die Verbindung sich präsentiert, welche infolge des Falles 2 eintritt.

Nach vorhandener CS_2 machte die Annahme erklärlich, dass nur ein Teil der CS_2 in Reaktion getreten war:



Es ist dies ein Di-Benzylidenphenylhydrazonsulfharnstoff.

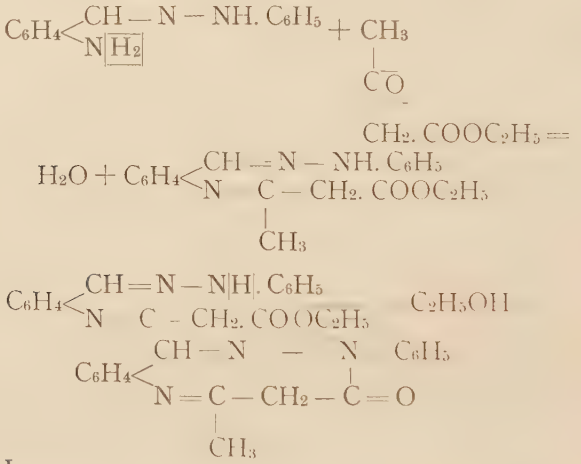
Ansatz II.

1 Mol. p-Amidobenzylidenphenylhydrazon mit 1 Mol. CS_2 im Einschlussrohr während 5—6 Stunden auf 130—140° erhitzt, gab eine schwarze Masse, die zum geringsten Teil in Alkohol mit schöner rotvioletter Fluorescenz löslich war, der unlösliche Rückstand wurde weiter behandelt, ergab jedoch, wie der in Alkohol lösliche Anteil kein positives Resultat, sondern zeigte, dass an Stelle der erwarteten Verbindung unter Zersetzung sich Schmieren gebildet hatten.

Einwirkung von Acetessigester auf p-Amidobenzyliden-phenylhydrazon.

Da nach dem Verhalten des Acetessigester, primären Aminen gegenüber, vorauszusetzen war, dass derselbe auch auf p-Amidobenzylidenphenylhydrazon wirken müsste, infolge der beweglichen Wasserstoffatome der Amidgruppe, so wurden verschiedene Ansätze mit Acetessigester gemacht.

Aller Wahrscheinlichkeit nach müsste eine Kondensation beider Verbindungen als erstes Reaktionsstadium unter Wasseraustritt erfolgen, worauf im weiteren Verlauf der Reaktion ein Austritt von Alkohol unter Ringbildung möglich ist.



Ansatz I.

Die berechnete Menge p-Amidobenzylidenphenylhydrazon und Acetessigester (1 : 1) wurden auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich das Ausgangsmaterial unverändert.

Ansatz II.

Analog Ansatz I nur unter Zusatz von Alkohol; das Resultat war das gleiche wie bei I.

Ansatz III.

Die berechneten Mengen im Einschlussrohr innerhalb 6—8 Stunden auf 120° erhitzt, ergaben einen dunkelroten Körper von völliger Unlöslichkeit.

Ansatz IV.

Nochmals die berechneten Mengen p-Amidobenzylidenphenylhydrazon 5 Stunden auf 120—130° am Rückflusskühler erhitzt, ergab einen in dunkelroten metallisch glänzenden Blättchen krystallisierenden Körper. Unkrystallisiert aus siedendem Benzol. Sm. 195°.

Analyse:	Berechnet auf Ringschluss	M. G. 277. Gef. 1.	Gef. 2.
	C = 73,64 %	73,30 %	—
	H = 5,41 %	5,37 %	—
	N = 15,16 %	—	15,34 %
	O = 5,77 %	—	—
	99,98 %		

0,0767 gr S gab bei 23° und 753 mm B 10,6 ccm N.
0,1692 gr S gab 0,4548 gr CO_2 und 0,0818 gr H_2O.

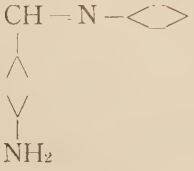
Es wurde nun im Einschlussrohr dieses erhaltene Produkt mit einem Mol. Jodmethyl bei 100° erhitzt, es resultierte eine ölige Schmiere, die zur Trockne eingedampft einen schwarzen metallglänzenden Körper ergab, dessen Reinigung wegen seiner völligen Unlöslichkeit unmöglich war.

Die Versuche nach dieser Richtung hin wurden abgebrochen.

Derivate des p-Amidobenzaldehyds.

Nach den Versuchen, welche mit dem Phenylhydrazon des p-Amidobenzaldehyd angestellt worden waren, und deren Verlauf die grosse Reaktionsfähigkeit der NH_2-gruppe gezeigt hatte, wurde die Untersuchung des p-Amidobenzaldehyds selbst wieder aufgenommen:

p-Amidobenzylidenanilin.



Das in der p-Stellung durch die Amidgruppe substituierte Benzylidenanilin oder Benzalanilin erhält man durch Einwirkung von p-Amidobenzaldehyd auf die Lösung von salzsaurem Anilin oder durch direkte Vereinigung von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin.

Ausführung I.

Man trägt in die kochende wässrige Lösung von 5 gr (1 Mol.) salzsaurem Anilin nach und nach 6 gr (1 Mol. im Überschuss) fein pulverisierten p-Amidobezaldehyd ein. Man lässt nun noch so lange sieden, bis eine vollkommene klare Lösung von roter Farbe erreicht ist; es ist dies die Lösung des salzsauren p-Amidobenzylidenanilins. Nach dem Erkalten, wobei sich ein grosser Teil des salzsauren Salzes in roten Nadeln ausscheidet, füllt man mit Alkalien die Base:

$$C_6H_5NH_2.HCl + C_6H_4<\begin{matrix}C\boxed{O}H\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{matrix} - H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH=N-C_6H_5\\ NH_2.HCl\end{matrix}$$

Ausführung II.

10 gr p-Amidobenzaldehyd werden mit 15 gr Anilin längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und aus der dunklen Lösung der Überschuss an Anilin mit Wasserdampf abdestilliert; die zurückbleibende Lösung wird mit Eisessig versetzt und mit NaOH die freie Base gefällt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ NH_2\end{matrix} + C_6H_5.NH_2 \quad H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH \quad N.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}$$

Diese auf die eine oder andere Weise erhaltene Base wird aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen aus Alkohol, gelbe Nadeln aus Äther. Sm. 110° nach dem Umkrystallisieren.

Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Stark basisch. Wird durch Säuren in seine Komponenten gespalten beim Kochen.

Analyse:

Berechnet:	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 79,58 %	79,57 %	—
H = 6,12 %	6,28 %	—
N = 14,28 %	—	14,44 %
99,98 %		

$0{,}_{1705}$ gr S gab $0{,}_{4975}$ gr CO_2 und $0{,}_{0965}$ gr H_2O.
$0{,}_{1683}$ gr S gab bei 24° und 754 mm 22 ccm N.

Analog dieser Bildung von p-Amidobenzylidenanilin kann unzweifelhaft die Kondensation der Homologen des Anilins mit p-Amidobenzaldehyd bewirkt werden.

Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzylidenanilin.

Die berechneten Mengen von p-Amidobenzaldehyd und CS_2 3—4 Stunden im Druckkolben auf 130° erhitzt, ergaben einen unlöslichen, gelbgrünlichen Körper. Da keines der angewendeten Solventien einen Erfolg hatte, so wurde das erhaltene Produkt, ohne gereinigt zu sein, analysiert. Die Resultate zeigten aber von den berechneten Werten zu grosse Abweichungen, sodass sie auf Gültigkeit keinen Anspruch hatten.

Es wurde noch ein Versuch mit diesem unlöslichen Produkt angestellt, nämlich eine Spaltung mit konz. Salzsäure unter Druck. Dieselbe sollte voraussichtlich nach der Gleichung:

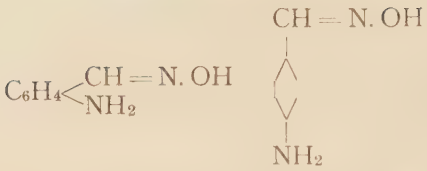
$$\begin{array}{l} C_6H_4<\begin{matrix}CH \quad N-C_6H_5\\ NH\end{matrix} \\ \qquad\qquad\quad >CS \quad + \quad {}_2HCl + {}_2H_2O = \\ C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CH=N-C_6H_5\end{matrix} \quad 2\,C_6H_5NH_2HCl + \end{array}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ NH_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}N-C \quad S\\ COH\end{matrix}$$

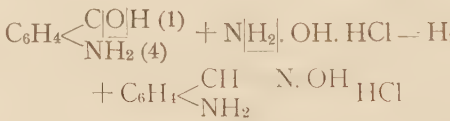
wirken, also eine Aldehydverbindung des Phenylsenföles erzeugen. Obgleich nun nach Beendigung des Versuches Anilin nachweisbar war, so musste die Reaktion in Bezug auf die beiden anderen erwarteten Verbindungen doch anders verlaufen sein, denn der vom salzsauren Anilin getrennte Rückstand ergab eine homogene, total unlösliche, gelbliche Masse.

Ein ähnliches Resultat ergab die Einwirkung von CS_2 auf p-Amidobenzaldehyd, man erhielt einen moosgrünen Körper, dessen völlige Unlöslichkeit der Reinigung unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete. Auch hier ergab der Spaltungsversuch ein gleiches unlösliches Produkt.

p-Amidobenzaldoxim.



Das bisher nur durch Reduktion von p-Nitrobenzaldoxim erhaltene*) p-Amidobenzaldoxim lässt sich in bequemer, wenig umständlicher Weise unter Gewinnung guter Ausbeutung unmittelbar aus p-Amidobenzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin darstellen:



Ausführung:

5 gr salzsaures Hydroxylamin werden in der entsprechenden Menge Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt, dann werden nach und nach 10 gr fein pulverisierter p-Amidobenzaldehyd in die kochende Lösung eingetragen. Man kocht noch ca. $^1/_4$ Stunde und lässt dann erkalten. Es scheidet sich sodann zum Teil das salzsaure Salz des p-Amidobenzaldoxims in roten Nadeln ab, während der grössere Teil in Lösung bleibt. Versetzt man nun diese mit Alkalien, so erhält man einen gelben Krystallbrei, dem man durch Äther das freie p-Amidobenzaldoxim entziehen kann. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren und zeigt den Sm. 124°.

Analyse:

N = 20,59 % Gefd. N = 20,65 %

0,154 gr S gab bei 25° und 756 mm 28,9 ccm N.

Auch dieses p-Amidobenzaldoxim kann mit Aldehyden usw. kondensiert werden, infolge seiner freien, reaktionsfähigen Amidgruppe.

---

*) Ber. 16,2001.

Da das Phenylhydrazin auf den p-Amidobenzaldehyd unter Bildung von p-Amidobenzylidenphenylhydrazon einwirkte, so lag es nahe, die Einwirkung des freien Hydrazins auf p-Amidobenzaldehyd einer näheren Untersuchung von diesem Standpunkt aus zu unterziehen.

Einwirkung von Hydrazin auf p-Amidobenzaldehyd.

Ausführung:

10 gr p-Amidobenzaldehyd werden in eine heisse, wässrige Lösung von 14 gr Hydrazinsulfat portionsweise eingeführt und dieses Gemisch längere Zeit gekocht. Es geht sodann der gesamte p-Amidobenzaldehyd in Lösung, diese wird filtriert und mit NaOH die freie Base gefüllt. Man erhält einen in Alkohol löslichen Körper, welcher aus diesem umkrystallisiert, gelbe Blättchen zeigt. Sm. 245°. Unlöslich in H_2O.

Denkbare Fälle der Reaktion giebt es hier drei:

1. Ein Molekül p-Amidobenzaldehyd tritt mit einem Molekül Hydrazin in Reaktion:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix} + H_2N-NH_2 = H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\NH_2\end{matrix} \quad N-NH_2$$

2. Ein Molekül tritt mit zwei Molekülen Hydrazin in Reaktion:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N-NH_2\\H_2N-NH_2\end{matrix} = H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\langle\begin{matrix}NH-NH_2\\NH-NH_2\end{matrix}\\NH_2\end{matrix}$$

3. Zwei Moleküle treten mit einem Molekül Hydrazin in Reaktion:

$$_2C_6H_4\langle\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix} + H_2N-NH_2 = {}_2H_2O + C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\NH_2\end{matrix} \quad N-N \quad \begin{matrix}CH\\NH_2\end{matrix}\rangle C_6H_4$$

Analyse:

Berechnet:			Gefunden:
Fall 1.	Fall 2.	Fall 3.	
C = 62,22 %	50,29 %	70,58 %	C = 70,94 %
H = 6,66 %	7,78 %	5,88 %	H = 5,98 %
N = 31,11 %	41,91 %	24,52 %	N = 23,67 %
99,99 %	99,98 %	99,98 %	
M. G. 135.	M. G. 167.	M. G. 238.	

0,143 gr S gab 0,372 gr CO_2 und 0,077 gr H_2O

0,2310 gr S gab bei 16° und 745 mm 47,8 ccm N.

Diese Analysenresultate beweisen, dass wir hier Fall 3 haben, also die Einwirkung zweier Moleküle p-Amidobenzaldehyd auf das eine Mol. Hydrazin.

$$C_6H_4 < {CH \atop NH_2} \quad N-N \quad {CH \atop NH_2} > C_6H_4$$

= Di-p-Amido-di-benzylidenhydrazon.

Einwirkung von p-Amidoazobenzol auf p-Amidobenzaldehyd.

Um die Reihe der Versuche zu vervollständigen und zu versuchen, eine Verbindung mit zwei freien Amidgruppen zu erhalten, wurde ein Ansatz mit p-Amidoazobenzol und p-Amidobenzaldehyd gemacht.

Ausführung:

5 gr p-Amidobenzaldehyd wurden mit 8,3 gr p-Amidoazobenzol in Eisessig gelöst und ca. 3 Stunden gekocht. Sodann wurde die Lösung mit H_2O verdünnt und mit NaOH versetzt, da das zu erhaltende Produkt in Folge seiner stark basischen Eigenschaften als essigsaures Salz in Lösung sein musste. Der sich auf Zusatz von NaOH ausscheidende Niederschlag von brauner Farbe wurde, da er infolge seiner feinpulverigen Beschaffenheit weder abgesaugt noch durch ein Centrifugalfilter abfiltriert werden konnte, in einen hohen Cylinder gegeben und mit viel H_2O übergossen. Nach mehrtägigem Stehenlassen hatte sich der Niederschlag gut abgesetzt und wurde nun nach vorhergegangener Dekantation durch ein grosses Faltenfilter filtriert, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln Sm. 115°. In Säuren löslich mit roter Färbung.

Auch bei dieser Reaktion sind zwei Fälle möglich:

1. Einwirkung eines Moleküles p-Amidoazobenzol auf ein Mol. p-Amidobenzaldehyd:

$$C_6H_4 < {COH \atop NH_2} + H_2N - C_6H_4 - N = N - C_6H_5 =$$

$$H_2O + C_6H_4 < {CH = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_5 \atop NH_2}$$

2. Einwirkung zweier Moleküle p-Amidoazobenzols auf ein Mol. p-Amidobenzaldehyd.

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N-C_6H_4-N=N.C_6H_5\\H_2N-C_6H_4-N=N.C_6H_5\end{matrix}$$

$$H_2O + C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}NH.C_6H_4-N=N.C_6H_5\\NH.C_6H_4-N=N.C_6H_5\end{matrix}\\NH_2\end{cases}$$

Analyse:

Berechnet auf:

M. G. 300. Fall 1.	M. G. 497. Fall 2.
C = 76,00 %	C = 74,84 %
H = 5,33 %	H = 5,43 %
N = 18,66 %	N = 19,71 %

0,1769 gr S gab bei 14° und 752 mm 30,3 ccm N.
0,1249 gr S gab 0,3415 gr CO_2 und 0,06340 gr H_2O.

Gef.	
C	74,62 %
H	5,63 %
N	19,90 %

Nach diesen Resultaten sehen wir, dass die Reaktion gemäss Fall 2 verlaufen ist, das erhaltene Produkt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}NH.C_6H_4-N=N-C_6H_5\\NH.C_6H_4-N=N-C_6H_5\end{matrix}\\NH_2\end{cases}$$

würde sein:

p-Amidobenzyliden dis-p-Amidoazobenzol.

Diese Verbindung wurde nun, um eine Reduktion mit ihr vorzunehmen, unter Abspaltung von 2 Mol. Anilin, mit Zn und Essigsäure in alkoholischer Lösung gekocht. Zu erwarten war die Spaltung an der Stelle der doppelt gebundenen Stickstoffatome und Anlagerung von Wasserstoff an dieselben nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}NH.C_6H_4N=N-C_6H_5\\NH.C_6H_4N=N-C_6H_5\end{matrix}\\NH_2\end{cases} + {}_8H =$$

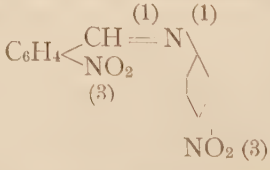
$$_2C_6H_5NH_2 + C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}NH.C_6H_4.NH_2\\NH.C_6H_4.NH_2\end{matrix}\\NH_2\end{cases}$$

Es wäre dies eine sehr interessante Verbindung mit 3 reaktionsfähigen Amidgruppen gewesen. Jedoch die Spaltung war unter noch weiter gehender Reduktion weiter vor sich gegangen, und zwar in der Weise, dass sich p-Amidobenzaldehyd in der unlöslichen Modifikation zurückgebildet hatte, unter gleichzeitigem Auftreten von p-Phenylendiamin und Anilin.

Fällt man nämlich aus dem Reduktionsgemisch in alkoholischer Lösung mit NaOH das Zn und setzt zu gleicher Zeit die entstandenen Basen in Freiheit, so kann man diese mit Äther extrahieren. Nach dem Verdunsten derselben kann man leicht Anilin und p-Phenylendiamin, und zwar letzteres durch die Bildung von Lauth'schem Violett vermittelst H_2S und Eisenchlorid nachweisen. Ausserdem findet sich in dem Niederschlag, mit NaOH gefällt, p-Amidobenzaldehyd.

Durch diese Spaltung in die 3 Verbindungen ist der Beweis gebracht, dass die Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom keine feste ist, in dem Atomkomplex: CH (N)$_2$, d. h. der Einwirkung von Reduktionsmitteln gegenüber nicht stand hält. Der Wasserstoff im statu nascendi spaltet unter Anlagerung von Wasserstoff an die Sticktoffatome. In gleicher Weise ist dies bei doppelter Linderung je eines Stickstoffatomes mit einem Kohlenstoffatom: -CH N – der Fall.

Der Beweis hierfür wurde durch den Versuch einer Reduktion des eigens zu diesem Zwecke hergestellten Kondensationsproduktes von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitroanilin geliefert.



Diese Verbindung*), durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 1 Mol. m-Nitroanilin dargestellt, zeigt, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisierend, den Sm. 155 °.

Behufs einer Reduktion der beiden Nitrogruppen wurden folgende 3 Ansätze gemacht:

*) Hantzsch Ber. 1890.

1. Versuche der Reduktion mit Zn-staub und Essigsäure, ebenso mit granuliertem Zn.
2. Versuche der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Aus dem ätherischen Auszuge beider Ansätze nach kurzer Dauer der Ansätze und nach dem Fällen mit NaOH, erhielt man das durch Schmelzpunkt und durch Krystallform erkannte m-Nitroanilin, ein Beweis für die Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom.
3. Versuch einer Reduktion mit alkohol. Schwefelammon führte zu einem völlig unlöslichen Produkt.

Diazotierung des p-Amidobenzaldehyd.

Während vom o- und m-Amidobenzaldehyd, den Isomeren des p-Amidobenzaldehyds, bekannt ist, dass sie durch Diazotierung in die betreffenden Oxyaldehyde übergehen:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\ (1)\\NH_2\ (2)\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}COH\ (1)\\OH\ (2)\end{cases}$$

Salicylaldehyd,

$$C_6H_4\begin{cases}COH\ (1)\\NH_2\ (3)\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}COH\\OH\end{cases}$$

m-Oxybenzaldehyd,

ist dies beim p-Amidobenzaldehyd, wohl infolge seiner früheren schweren Zugänglichkeit, noch nicht untersucht worden.

Folgende Versuche sollen nun zeigen, dass p-Amidobenzaldehyd unter dem Einfluss salpetriger Säure wie andere primäre Amine diazotiert wird. Erschwerend bei der Ausführung der Diazotierung wirkt aber in erheblichem Masse die Unlöslichkeit des p-Amidobenzaldehyds in Säuren (Mineralsäuren) in der Kälte. Infolgedessen konnte derselbe nur diazotiert werden, wenn er möglichst fein pulverisiert in der betreffenden Säure suspendiert war. Da aber in diesem Falle die Einwirkung der salpetrigen Säure keine so durchgreifende war, so musste ein Überschuss von p-Amidobenzaldehyd und von salpetriger Säure angewendet werden, um eine bestimmte Quantität diazotierten p-Amidobenzaldehyds zu erhalten. Die

Wirkung der gasförmigen salpetrigen Säure, sowie diejenige der als Salz in die saure Suspension eingeführten war eine gleiche.

Ausführung:

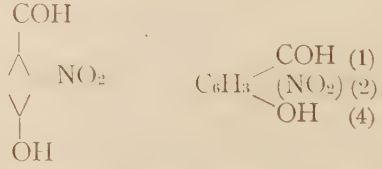
5 gr (1 Mol.) p-Amidobenzaldehyd werden fein pulverisiert in 2 Mol. reiner HCl (resp. HNO_3) in Suspension gebracht und mit wenig H_2O verdünnt; hierauf wird unter guter Kühlung eine konz. wässrige Lösung von 2,8 gr $NaNO_2$ (1 Mol.), nach und nach zugefügt, unter beständigem Umrühren in die Suspension des Aldehyds gebracht. Nachdem das gesamte $NaNO_2$ zugegeben ist und nahezu Alles sich in Lösung befindet, wird nach kurzer Zeit von dem unverändert gebliebenen p-Amidobenzaldehyd abfiltriert. In dieser so erhaltenen goldgelben Lösung haben wir das salzsaure (resp. salpetersaure) Salz des Diazobenzaldehyds.

Aus dieser Lösung könnte es in bekannter Weise abgeschieden werden.

In gleicher Weise geht die Diazotierung mit gasförmiger, eingeleiteter HNO_2, entwickelt aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, glatt vor sich.

Beweisführung der Diazotierung des p-Amidobenzaldehyds.

Man verdünnt die oben erhaltene Lösung des salpetersauren Diazosalzes mit viel Wasser und kocht bis zum Aufhören der Gasentwickelung, welche eine Folge der Zerstörung der Diazoverbindung unter Freiwerden von Stickstoff ist. Beim Erkalten scheidet sich sodann ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper aus, welcher seinem Verhalten nach und auf Grund seines Schmelzpunktes als Nitroparaoxybenzaldehyd erkannt wurde:



Sm. 138° (angegeben 139—140°). Leicht löslich in heissem H_2O und Alkohol. Seine wässrige Lösung mit Eisenchlorid versetzt, zeigte die ihm eigene charakteristische Rotfärbung.

Analyse:

Berechnet:	Gef.
N = 8,38 %	8,75 %

0,270 gr S gab bei 18° und 754 mm 20,7 ccm N.

Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COH\\N=N.NO_3\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}COH\\NO_2\\OH\end{cases} + {}_2N + HNO_3$$

Durch Darstellung dieser p-Oxyverbindung ist der Beweis gebracht, dass der p-Amidobenzaldehyd diazotiert war.

Darstellung der Diazoamidoverbindung.

Diazotiert man die Lösung von 2 Mol. p-Amidobenzaldehyd in Eisessig mit 1 Mol. $NaNO_2$ unter sorgfältiger Kühlung, so scheidet sich nach längerem Stehen in der Kälte ein rotbrauner Niederschlag ab, der, abgesaugt und getrocknet, in heissem absoluten Alkohol löslich ist.

Aus 50 % Alkohol umkrystallisiert erhält man einen mikrokrystallinischen, rehbraunen Körper, der, leichtlöslich in Benzol, schwer in heissem Ligroin, in goldgelben Blättchen krystallisiert. Sm. 135°.

$$\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}COH\\N\overline{H_2}\end{cases}\\C_6H_4\begin{cases}N\overline{H_2}\\COH\end{cases}\end{matrix} + \overline{H}N\overline{O_2} = {}_2H_2O + C_6H_4\begin{cases}COH\\N-N.NH.C_6H_4.COH\end{cases}$$

Analyse: M. G. 253.

Berechnet:	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 66,40 %	66,80 %	—
H = 4,34 %	4,56 %	—
N = 16,60 %	—	16,84 %
O = 12,64 %	—	—
99,98 %		

0,1145 gr S gab 0,0470 gr H_2O und 0,2805 gr CO_2

0,1364 gr S gab bei 23° und 757 mm 20,6 ccm N.

Voraussichtlich lässt sich diese Diazoamidoverbindung in bekannter Weise in die Amidoazoverbindung umlagern.

Im Anschluss an die Diazotierung des p-Amidobenzaldehyds wurde die Darstellung des Hydrazins in Angriff genommen nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COH\end{matrix} + \begin{matrix}HNO_2\\HNO_3\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}COH\\N=N.NO_3\end{matrix} + {}_2H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COH\\N=N.NO_3\end{matrix} + {}_4H = C_6H_4\begin{matrix}COH\\NH-NH_2.HNO_3\end{matrix}$$

Um zu diesem Hydrazin des p-Amidobenzaldehyds zu gelangen, wurden 5 gr p-Amidobenzaldehyd in nun bekannter Weise in das salpetersaure Diazosalz übergeführt; die überschüssige salpetrige Säure wird durch Zusatz von Harnstoff zerstört, wobei sich bei Zugabe von Überschuss an Harnstoff ein Niederschlag, jedenfalls sein salpetersaures Salz, bildet. Von diesem wird nach längerem Stehen abfiltriert. In dem erhaltenen Filtrat wird die Reduktion nach Analogie der Phenylhydrazindarstellung mit Natriumsulfit, Zn-staub und Essigsäure vorgenommen. Nach dem Behandeln mit Salzsäure und Fällen mit NaOH erhält man einen anfänglich weissen Niederschlag, der aber sehr schnell in einen roten und schliesslich schwarzen, unlöslichen Körper übergeht.

Sei es, dass eine Oxydation diese Umlagerung bewirkt, sei es, dass ein inneres Anhydrid sich bildet, jedenfalls ist durch diese Unbeständigkeit der Verbindung eine Isolierung derselben kaum möglich.

Kuppelung der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds

mit Aminen, Phenolen und Hydroxylamin sowie Phenylhydrazin.

Die Versuche der Diazoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds mit Aminen, Phenolen und Hydroxylamin (sowie Phenylhydrazin) zeigten vollkommen verschiedene Resultate.

1. Kuppelung der Diazoverbindung mit Anilin.

1 Mol. p-Amidobenzaldehyd wird in salzsaurer Suspension diazotiert und mit einer essigsauren Anilinlösung (1 Mol.) versetzt. Nach dem Zusetzen von Natriumacetat ballt sich eine rote, zähe Masse zusammen, die in Alkohol löslich mit Tierkohle in letzterem gekocht, daraus mit rötlich gelben Blättchen krystallisiert. Sm. 157°.

Analyse:

	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 69,33 %	69,09 %	—
H = 4,88 %	4,52 %	—
N = 18,66 %	—	19,08 %
O = 7,11 %	—	—
99,98 %		

0,124 gr S gab 0,314 gr CO_2 und 0,0505 gr H_2O.
0,0980 gr S gab bei 10° und 760 mm 15,6 ccm N.

2. Kuppelung mit p-Toluidin.

In gleicher Weise wie das Anilin lassen sich auch andere Monamine mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds kuppeln, so das p-Toluidin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\ (1)\\ N=N.\,Cl\ (4)\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{matrix} =$$

$$HCl + C_6H_4<\begin{matrix}COH\\ N=N-NH.\,C_6H_4.\,CH_3\end{matrix}$$

analog der Ausführung mit Anilin; es bildet sich ein brauner Niederschlag, der mit Tierkohle in alkoholische Lösung gekocht, in rötlich braunen Blättchen krystallisiert. Sm. 145°.

Analyse:

Berechnet:	Gef.
N = 17,57 %	17,74 %

0,1308 gr gab bei 10° und 745 mm 19,8 ccm N.

3. Kuppelung mit p-Phenylendiamin.

Wesentlich anders als bei den eben besprochenen Kuppelungen verläuft diejenige mit p-Phenylendiamin.

Giebt man zu der Lösung des Diazosalzes, nachdem man die überschüssige salpetrige Säure vermittelst einer konz. Harn-

stofflösung ausgetrieben hat, die berechnete Menge (1 Mol. : 1 Mol.) p-Phenylendiamin in Eisessiglösung, so erfolgt eine Vereinigung unter stürmischer, lange Zeit anhaltender Gasentwickelung, wenn die Übersättigung mit Natriumacetat stattgefunden hat. Das erhaltene Produkt ist ein in heissem Alkohol schwer löslicher und aus diesem durch Äther fällbarer, in violetten Blättchen mit grünem, glänzenden Schimmer krystallisierender Körper. Er hat keinen Schmelzpunkt und ist sehr schwer verbrennlich.

Löslich in H_2SO_4 mit schöner blauvioletter Farbe,
löslich in HCl mit schöner rosenroter Farbe,
unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton H_2O u. a.

Die Analyse dieses Produktes gab folgende Werte:

C = 52,28 %	C = 51,70 %	C = —
H = 4,78 %	H = 4,86 %	H = —
N = —	N = —	N = 18,73 %

0,1365 gr S gab 0,2300 gr CO_2 und 0,0515 gr H_2O.
0,1680 gr S gab 0,3185 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O.

Da die Vereinigung des Diazosalzes und des p-Phenylendiamin unter lebhafter Gasentwickelung vor sich geht, also eine teilweise Zersetzung eintritt, so ist es unmöglich, eine Formel für die erhaltene Verbindung zu ermitteln. Erschwerend hierbei ist auch das Fehlen des Schmelzpunktes, sodass man sich über den Grad der Reinheit nur ungenügend orientieren kann, was doch wiederum von grosser Bedeutung auf die Ergebnisse der Analysen ist.

In ähnlicher Weise, d. h. ebenfalls unter grösserer Gasentwickelung, verlief die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Diazosalzlösung. Das grünlich gelbe, erhaltene Produkt zeigt ebenfalls keinen Schmelzpunkt.

Ebenfalls resultatlos ging die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das in Lösung befindliche Diazosalz vor sich. Hier ballte sich das Vereinigungsprodukt sofort nach dem Zusatz von Phenylhydrazin zu einer öligen, harzigen Schmiere von absoluter Unlöslichkeit zusammen.

Nach diesen wenig befriedigenden Resultaten wurden noch einige Versuche der Einwirkung von Phenolen auf die Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds angestellt, welche zu den Azoverbindungen des p-Amidobenzaldehyds führten.

Kuppelung der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit Phenolen.

1. Kuppelung mit Phenol.

$$C_6H_4\langle^{COH\,(1)}_{N=N.\,Cl\,(4)} + C_6H_5.OH = HCl +$$

$$C_6H_4\langle^{COH\,(1)}_{N\,(4)=N\,(4)-C_6H_4.\,OH\,(1)}$$

Diazotiert man 1 Mol. p-Amidobenzaldehyd, in Salzsäure suspendiert, und fügt, nachdem der Überschuss an salpetriger Säure durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Harnstoff ausgetrieben ist, 1 Mol. Phenol in Eisessig gelöst hinzu, übersättigt mit Natriumacetat, so erhält man einen roten Niederschlag. Abgesaugt und mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht, krystallisiert die entstandene Oxyazoverbindung in roten, gold- bis grünglänzenden Blättchen. Sm. 195°.

Löst sich in Alkalien mit schöner karminroter Farbe, konz. H_2SO_4 giebt eine dunkelorange Färbung. Schwer verbrennlich.

Analyse: M. G. 226.

	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 69,02 %	69,15 %	—
H = 4,42 %	4,84 %	—
N = 12,38 %	—	12,60 %
O = 14,15 %	—	—
99,97 %		

0,1812 gr S gab 0,4595 gr CO_2 und 0,0790 gr H_2O.
0,1100 gr S gab bei 11° und 750 mm B. 11,8 ccm N.

2. Kuppelung mit Resorcin.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\,(1)\\N=N.Cl\,(4)\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}OH\,(1)\\OH\,(3)\end{matrix} = HCl +$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\,(1)\\N=N.C_6H_3<\begin{matrix}OH\,(1)\\OH\,(3)\end{matrix}\\(4)\end{matrix}$$

Die Ausführung ist analog der Kuppelung mit Phenol, das erhaltene Produkt ist eine in roten Blättchen krystallisierende Dioxyazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds. Sm. fehlt, da das Derivat sich über 300° zersetzt.

Analyse: M. G. 242.

	Gef.
C = 64,46 %	64,46 %
H = 4,13 %	4,43 %
N = 11,57 %	—
O = 19,83 %	—
99,99 %	

0,1002 gr S gab 0,2375 gr CO_2 und 0,0400 gr H_2O.

Diese Dioxyazoverbindung verhält sich gegen Alkalien und konz. H_2SO_4 ebenso wie die Monoxyverbindung.

Nach diesen Kuppelungsversuchen mit Phenolen wurde noch ein Ansatz betreffend eine Kuppelung der Diazoverbindung des p-Amidobenzaldehyds mit Salicylaldehyd gemacht. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung musste notwendigerweise zwei COH-Gruppen im Molekül enthalten. Diese genannten Gruppen aber können bekanntlich mit Aminen und Hydrazinen in Reaktion treten, sodass eine grosse Reihe von Derivaten von dieser Verbindung dargestellt werden können.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COH\,(1)\\N=N.Cl\,(4)\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}COH\,(1)\\OH\,(2)\end{matrix} = HCl$$

$$+ C_6H_4<\begin{matrix}COH\,(1)\\N=N.C_6H_3<\begin{matrix}COH\,(1)\\OH\,(2)\end{matrix}\\(4)\end{matrix}$$

Die Ausführung geht den bisher beschriebenen Kuppelungen analog von statten; abweichend von dieser Darstellungsweise ist, dass der Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung zu

der Diazoverbindung zugefügt wird, und dass der gebildete Körper aus der schwach alkalischen Lösung ausfällt. Löslich in Alkohol, krystallisiert aus demselben in gelben Blättchen. Sm 180°.

Analyse: M. G. 254.

	Gef. 1.	Gef. 2.
C = 66,14 %	66,26 %	
H = 3,97 %	4,12 %	
N = 11,02 %	—	11,22 %
O = 18,89 %	—	—
100,02 %		

0,1420 gr S gab 0,3345 gr CO_2 und 0,05270 gr H_2O.
0,1120 gr S gab bei 12° und 733 mm 11 ccm N.